

⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3407362 A1

⑳ Aktenzeichen: P 34 07 362.0
㉑ Anmeldetag: 29. 2. 84
㉒ Offenlegungstag: 29. 8. 85

⑥ Int. Cl. 4:
C08F 283/00

C 08 L 51/08
C 08 L 75/04
C 08 J 3/06
C 08 K 5/00
C 09 D 3/48
C 09 D 5/02
D 06 M 14/00
D 06 N 3/14

DE 3407362 A1

㉓ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

㉔ Erfinder:
König, Joachim, Dr.; Süling, Carlhans, Dr., 5068
Odenthal, DE; Nachtkamp, Klaus, Dr., 5000 Köln, DE

Behördeneigentum

⑤4 Wäßrige Dispersionen von Pfropfpolymerisaten oder -copolymerisaten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Hydrophobierungs- und Oleophobierungsmittel für Textilien

Wäßrige Dispersionen von Pfropfpolymerisaten oder Pfropfcopolymerisaten, die als Pfropfgrundlage eine wäßrige Polyurethandispersion und als Pfropfaufgabe ein Polymerisat oder ein Copolymerisat aus ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren und gegebenenfalls Perfluoralkylgruppen-freien Comonomeren enthalten, ein Verfahren zur Herstellung dieser Dispersionen durch Polymerisation oder Copolymerisation der genannten Monomeren in wäßriger Polyurethandispersion als Pfropfgrundlage und die Verwendung der Dispersionen als Hydrophobierungs- und Oleophobierungsmittel für Textilien bzw. zur Herstellung von Überzügen.

DE 3407362 A1

BEST AVAILABLE COPY

29.02.84

- 24 -

3407362

Patentansprüche

1. Wäßrige Dispersionen von Pfropfpolymerisaten oder Pfropfcopolymerisaten, die als Pfropfgrundlage eine wäßrige, gegebenenfalls blockierte Polyisocyanate als Vernetzer dispergiert enthaltende, Polyurethan-
5 dispersion und als Pfropfauflage ein Polymerisat oder ein Copolymerisat aus ethylenisch ungesättigten Monomeren enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfauflage ein Polymerisat
10 aus ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren eines über 367 liegenden Molekulargewichts oder ein Copolymerisat derartiger Perfluoralkylmonomerer mit Perfluoralkylgruppen-freien Comonomeren darstellt.
- 15 2. Verfahren zur Herstellung von wäßrigen Dispersionen von Pfropfpolymerisaten oder -copolymerisaten gemäß Anspruch 1 durch Polymerisation oder Copolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder von Gemischen von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wäßrigen, gegebenenfalls blockierte Poly-
20 isocyanate als Vernetzer dispergiert enthaltenden Polyurethandispersionen als Pfropfgrundlage, dadurch gekennzeichnet, daß man als ethylenisch ungesättigte Monomere ethylenisch ungesättigte
25 Perfluoralkylmonomere eines über 367 liegenden Molekulargewichts oder Gemische derartiger Perfluoralkylmonomerer mit Perfluoralkylgruppen-freien ethylenisch ungesättigten Monomeren

im Gewichtsverhältnis von Perfluoralkylmonomeren zu Perfluoralkylgruppen-freien Monomeren von mindestens 3:2 verwendet.

- 5 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man die ethylenisch ungesättigten Monomeren in Form einer Lösung in einem polaren Lösungsmittel oder in Form einer wäßrigen Emulsion einsetzt.
- 10 4. Verfahren gemäß Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Pfropfgrundlage eine, blockierte Polyisocyanate als Vernetzer dispergiert enthaltende wäßrige Polyurethandispersion verwendet.
5. Verwendung der Dispersionen gemäß Anspruch 1 als Hydrophobierungs- und Oleophobierungsmittel für Textilien.
- 15 6. Verwendung der Dispersionen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Überzügen auf hitzresistenten Substraten, dadurch gekennzeichnet, daß man, blockierte Polyisocyanate als Vernetzer dispergiert enthaltende Dispersionen zur Herstellung der Überzüge einsetzt und diese durch kurzzeitiges Erhitzen auf über 100°C liegende Temperaturen
- 20

in eine vernetzte Beschichtung überführt.

Le A 22 890

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Konzernverwaltung RP
Patentabteilung

Wr/by-c

Wäßrige Dispersionen von Ppropfpolymerisaten oder -co-
polymerisaten, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und
ihre Verwendung als Hydrophobierungs- und Oleophobie-
rungsmittel für Textilien

- Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen von Ppropf-
polymerisaten oder -copolymerisaten von ethylenisch un-
gesättigten Perfluoralkylmonomeren, die als Ppropf-
grundlage wäßrige Polyurethandispersionen enthalten, ein
- 5 Verfahren zur Herstellung dieser Dispersionen durch
Polymerisation oder Copolymerisation von ethylenisch
ungesättigten Perfluoralkylmonomeren und gegebenenfalls
Perfluoralkylgruppen-freien Comonomeren in wäßrigen
Polyurethandispersionen als Ppropfgrundlage und ihre
- 10 Verwendung als Hydrophobierungs- und Oleophobierungs-
mittel für Textilien.

- Polymere mit Perfluoralkylgruppen sind geeignete Substan-
zen, um Textilien oder Teppiche hydrophob und oleophob
auszurüsten. Diese Polymere können in Form von wäßrigen
- 15 Emulsionen eingesetzt werden.

Die Herstellung wäßriger Emulsionen nach bekannten Verfahrenswegen der Emulsionspolymerisation ist jedoch schwierig, da ethylenisch ungesättigte Perfluoralkylmonomere extrem wasserunlöslich sind und in Wasser
5 keine stabilen Emulsionen erhalten werden können.

In US-PS 3 403 122 ist ein Verfahren beschrieben, Perfluoralkylpolymere in wäßrigen Medien, die zur Erhöhung der Monomerlöslichkeit 5 bis 50 % an wasserlöslichen, organischen Substanzen z.B. Aceton oder Methanol enthalten, nach der Verfahrensweise der Emulsionspolymerisation herzustellen. Man erhält jedoch auf
10 diese Weise grobe und wenig lagerstabile Dispersionen. Zudem sind wasserlösliche, organische Solventien wie Aceton oder Methanol Fällmittel für viele Polymere, so
15 daß dieses Verfahren bei vielen der üblicherweise eingesetzten Copolymerisationssystemen nicht angewendet werden kann.

Die US-PS 3 068 187 beschreibt segmentierte Copolymere d.h. Block- oder Pfropfcopolymere von ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren mit ethylenisch ungesättigten Monomeren, die weniger als 10 % Fluor enthalten, sowie ihre Herstellung nach der Verfahrensweise der Emulsionspolymerisation, wobei das weniger als 10 %
20 Fluor enthaltende Monomer, z.B. Butadien oder Chloropren in wäßriger Emulsion vorpolymerisiert wird und anschließend oder gleichzeitig das Perfluoralkylmonomer
25 auf diese Voremulsion aufpolymerisiert wird. Jedoch

2000

5
- 3 -

3407362

ist auch in diesen Fällen der Zusatz von wasserlöslichen Solventien wie Aceton oder Methanol erforderlich, wodurch die Stabilität der erhaltenen Emulsion herabgesetzt wird oder sogar vollständige Koagulation eintritt.

Um diese Nachteile zu vermeiden, wird zur Herstellung von entsprechenden "Perfluoralkylpolymerisatemulsionen" meist das Verfahren der Lösungspolymerisation angewendet, wobei als Reaktionsmedium üblicherweise wasserunlösliche Solventien z.B. Methylisobutylketon, Halogenkohlenwasserstoffe oder Essigsäureester dienen, die als Lösungsmittel sowohl für die Monomeren als auch für die Polymeren geeignet sind. Durch Emulgierung dieser Polymerlösung in Wasser mit Hilfe spezieller Emulgieraggregate oder Homogenisatoren ist es meist möglich, genügend feinteilige und lagerstabile Dispersionen zu gewinnen. Dieses Verfahren ist jedoch durch die notwendige weitere Verfahrensstufe der Emulgierung umständlich und aufwendig, so daß weiterhin der Wunsch nach einer technisch einfacheren Verfahrensweise der Emulsionspolymerisation besteht.

Es wurde nun gefunden, daß man lagerstabile, hydrophobierend und oleophobierend wirkende Dispersionen erhalten kann, wenn man in Gegenwart von wäßrigen Polyurethandispersionen die nachstehend näher beschriebenen ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren, vorzugsweise in Kombination mit weiteren Vinylmonomeren nach der Verfahrensweise einer Pfropfpolymerisation polymerisiert. Unabhängig von der Pfropfausbeute wird

die Gesamtmenge an polymerisierten Monomeren als "Pfropfaufgabe" bezeichnet.

In DE-OS 1 953 345, DE-OS 1 953 348 und DE-OS 1 953 349 wird zwar schon die Herstellung von wäßrigen Dispersio-
5 sionen von Polymerisaten ethylenisch ungesättigter Monomerer in wäßrigem Polyurethan- bzw. Oligourethan-
dispersionen beschrieben, jedoch ist der erfindungs-
gemäß aufgefundene Befund der Herstellbarkeit von
10 lagerstabilen Dispersionen von Pfropfpolymerisaten oder
-copolymerisaten ethylenisch ungesättigter Perfluor-
alkylmonomerer auch im Hinblick auf die Offenbarung
dieser Vorveröffentlichungen als überraschend zu be-
zeichnen, da aus den in den Vorveröffentlichungen ge-
nannten Monomeren auch auf anderem Wege stabile Poly-
15 merisatemulsionen herstellbar sind, so daß nicht er-
wartet werden konnte, daß die genannten, mit der Her-
stellung von wäßrigen Dispersionen von Perfluoralkyl-
polymeren zusammenhängenden Schwierigkeiten durch die
Verwendung von wäßrigen Polyurethandispersionen als
20 Pfropfgrundlage überwunden werden können. Die nach-
stehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Dis-
persionen zeichnen sich im übrigen gegenüber den Dis-
persionen der zuletzt genannten Vorveröffentlichungen
dadurch aus, daß sie hervorragende Oleophobierungs-
25 mittel für Textilien darstellen.

Gegenstand der Erfindung sind wäßrige Dispersionen von
Pfropfpolymerisaten oder Pfropfcopolymerisaten, die als

200004

7
- 8 -

3407362

Pfropfgrundlage eine wäßrige, gegebenenfalls blockierte Polyisocyanate als Vernetzer dispergiert enthaltende, Polyurethandispersion und als Pfropfauflage ein Polymerisat oder ein Copolymerisat aus ethylenisch ungesättigten Monomeren enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Pfropfauflage ein Polymerisat aus ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren eines über 367 liegenden Molekulargewichts oder ein Copolymerisat derartiger Perfluoralkylmonomere mit Perfluoralkylgruppen-freien Comonomeren darstellt.

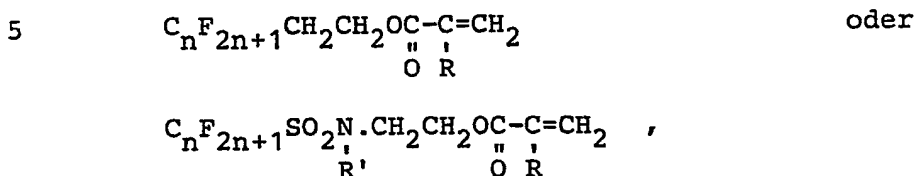
Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser Dispersionen durch Polymerisation oder Copolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren oder von Gemischen von ethylenisch ungesättigten Monomeren in wäßrigen, gegebenenfalls blockierte Polyisocyanate als Vernetzer dispergiert enthaltenden, Polyurethandispersionen als Pfropfgrundlage, dadurch gekennzeichnet, daß man als ethylenisch ungesättigte Monomere ethylenisch ungesättigte Perfluoralkylmonomere eines über 367 liegenden Molekulargewichts oder Gemische derartiger Perfluoralkylmonomere mit Perfluoralkylgruppen-freien ethylenisch ungesättigten Monomeren im Gewichtsverhältnis von Perfluoralkylmonomeren zu Perfluoralkylgruppen-freien Monomeren von mindestens 2:1 verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser Dispersionen als Hydrophobierungs- und Oleophobierungsmittel für Textilien.

Für das erfindungsgemäße Verfahren als Pfropfgrundlage geeignete wäßrige Polyurethandispersionen sind alle beliebigen wäßrigen Dispersionen von Polyurethanen bzw. von Polyurethan-Polyharnstoffen. Diese Dispersionen weisen im allgemeinen einen Feststoffgehalt von 5 bis 60, vorzugsweise 30 bis 50 Gew.-% auf. Besonders gut geeignet sind wäßrige Dispersionen von Polyurethanen, die eingebaute ionische und/oder nicht-ionische hydrophile Zentren enthalten. Derartige Dispersionen bzw. ihre Herstellung sind z.B. in US-PS 3 479 310, DE-PS 1 495 745, DE-AS 1 495 847, US-PS 3 920 598, US-PS 3 905 929, US-PS 4 108 814, US-PS 4 092 286, US-PS 4 190 566, US-PS 4 237 264, US-PS 4 238 378, DE-OS 2 725 589, DE-US 2 732 131, DE-OS 2 811 148, US-PS 4 269 748, US-PS 4 292 226 oder DE-OS 3 137 748 beschrieben. Besonders hochwertige erfindungsgemäße Dispersionen werden dann erhalten, wenn als Pfropfgrundlage wäßrige Polyurethandispersionen eingesetzt werden, die blockierte Polyisocyanate als Vernetzer dispergiert enthalten. Die Herstellung derartiger Polyurethandispersionen ist in der letztgenannten DE-OS 3 137 748 offenbart.

Bei den erfindungswesentlichen, ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren handelt es sich um beliebige ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die mindestens fünf perfluorierte Kohlenstoffatome in Form von Perfluoralkylgruppen aufweisen, wobei unter "Perfluoralkylgruppen" gesättigte, perfluorierte, aliphatische Radikale zu verstehen sind, die eine lineare, verzweigte oder auch cyclische Struktur aufweisen können. Die geeigneten Perfluoralkylmonomeren weisen ein über

367 liegendes, d.h. bei mindestens 368 liegendes Molekulargewicht auf. Geeignete derartige Perfluoralkylmonomere sind insbesondere Acrylate oder Methacrylate der allgemeinen Formeln



wobei in diesen Formeln

R für Wasserstoff oder eine Methylgruppe steht,

10 R' für Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

n für 5 oder eine ganze Zahl größer als 5, vorzugsweise 5 bis 12 steht.

Beispiele derartiger Perfluoralkylmonomere sind

15 N-Methyl-N-perfluorpentansulfonamidoethylmethacrylat,
N-Methyl-perfluoroctansulfonamidoethylacrylat,
N-Methyl-N-perfluoroctansulfonamidoethylmethacrylat,
N-Ethyl-N-perfluoroctansulfonamidoethylmethacrylat,
N-Propyl-N-perfluoroctansulfonamidoethylacrylat,
N-Hexyl-N-perfluordodecansulfonamidoethylacrylat,
20 oder in 2-Stellung des Ethylrests Perfluorpentyl-,
Perfluoroctyl- oder Perfluordodecyl-substituierte
Ethylacrylate bzw. -methacrylate. Selbstverständlich

können auch Mischungen der beispielhaft genannten Perfluoralkylmonomeren eingesetzt werden.

- Neben den beispielhaft genannten Perfluoralkylmonomeren können auch weitere, Perfluoralkylgruppen-freie Comonomere mitverwendet werden. Falls derartige Comonomere mitverwendet werden, liegt das Gewichtsverhältnis von Perfluoralkylmonomeren zu Perfluoralkylgruppen-freien Comonomeren bei mindestens 3:2, vorzugsweise bei mindestens 2:1.
- 10 Geeignete derartige Perfluoralkylgruppen-freie Comonomere sind beispielsweise Butadien, Isopren, Chloropren, Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Vinylhalogenide wie Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid, Vinyl-
ester wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylstearat,
15 Vinylmethylketon, Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethyl-
hexylacrylat oder -methacrylat, Decylacrylat, Lauryl-
20 acrylat oder -methacrylat, Stearylmethacrylat, N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, Glycidylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril oder N-substituierte Maleinimide. Ge-
25 eignet sind auch Mischungen dieser Comonomeren.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Gesamtmenge der ethylenisch ungesättigten

20.02.64

3407362

11
- 2 -

Monomeren so bemessen, daß pro 100 Gew.-Teilen dispergiertem Polyurethanfeststoff 25 bis 900, vorzugsweise 50 bis 500 Gew.-Teile der ethylenisch ungesättigten Monomeren zur Verfügung stehen.

- 5 Die Pfropfreaktion wird üblicherweise unter Vorlage der Polyurethandispersion als Pfropfgrundlage durchgeführt, wobei die ethylenisch ungesättigten Perfluoralkylmonomeren sowie gegebenenfalls die Perfluoralkylgruppen-freien Comonomeren der Vorlage in flüssiger
- 10 Form, z.B. als Monomeregemisch, als Lösung oder als wäßrige Emulsion zudosiert werden und mit radikalischen Initiatoren auf die Pfropfgrundlage aufpolymerisiert bzw. aufgepfropft werden. Zur Bereitung der Lösung oder der wäßrigen Emulsion werden bevorzugt in Wasser schwer-
- 15 lösliche oder unlösliche, vorzugsweise polare Lösungsmittel eingesetzt, die jedoch als Lösungsmittel für die Perfluoralkylmonomeren sowie die gegebenenfalls verwendeten Perfluoralkylgruppen-freien Comonomeren geeignet sind. Beispiele sind Ketone wie Methylisobutyl-
- 20 keton, Fettsäureester wie Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Propionsäureethylester oder Halogenkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetrachlorethan, Fluortrichlormethan, 1,1,2-Trifluor-1,2,2-
- 25 trichlorethan. Gemische der beispielhaft genannten Lösungsmittel können selbstverständlich ebenfalls verwendet werden. Besonders bevorzugt gelangen die Monomeren in Form von wäßrigen Monomeremulsionen zum Einsatz, die beispielsweise durch intensives Vermischen

einer Lösung der Monomeren in einem der beispielhaft genannten Lösungsmittel mit Wasser in Gegenwart geeigneter Emulgatoren der nachstehend beispielhaft genannten Art erhalten werden können. Im allgemeinen kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens 10 bis 60-gew.-%ige Lösungen oder Emulsionen der Monomeren zum Einsatz. Es ist natürlich ebenfalls möglich, das gegebenenfalls mitverwendete (flüssige) Perfluoralkylgruppen-freie Comonomere als Lösungsmittel für das Perfluoralkylmonomere zu benutzen.

Die Pfropfreaktion wird vorzugsweise in Gegenwart von üblichen radikalbildenden Initiatoren durchgeführt. Geeignet sind wasserlösliche Initiatoren, z.B. Kalium-, Natrium- oder Ammoniumpersulfat oder Wasserstoffperoxid, weiterhin Redoxsysteme aus Persulfat und z.B. Natriumdisulfit, Natriumhydrogensulfit oder Schwefeldioxid. Besonders geeignet sind öllösliche Initiatoren z.B. Dibenzoylperoxid, Diacetylperoxid, Dilauroylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoctoat, Azoisobuttersäuredinitril usw.

Zur Verbesserung der Pfropfausbeuten ist der Einsatz sogenannter Pfropfaktivatoren möglich, d.h. von speziellen Substanzen oder Monomeren mit einer hohen Übertragungsaktivität, die bereits bei geringer Einsatzmenge die Pfropfausbeuten wesentlich erhöhen können. Beispiele sind Olefine wie Propylen oder Isobutylene, Vinylchlorid, Vinylacetat oder Triallylcyanurat. Ebenso ist die Verwendung von sogenannten Reglern, wie z.B. Allylver-

bindungen oder Mercaptanen zur Einstellung der Molekulargewichte möglich.

Zur Stabilisierung der erfindungsgemäßen Dispersionen und auch zur Herstellung der Monomeremulsionen, die
 5 beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, können übliche anionenaktive, kationenaktive oder nichtionogene Emulgatoren eingesetzt werden. Beispiele für anionenaktive Emulgatoren sind Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Fettalkoholsulfate oder Sulfobern-
 10 steinsäureester, ferner Perfluoralkylgruppen-enthaltende Emulgatoren wie Ammonium- oder Tetraethylammoniumsalze der Perfluoroctansulfonsäure oder das Kaliumsalz des N-Ethyl-N-perfluoroctansulfonylglycins. Beispiele für kationenaktive Emulgatoren sind quartäre Ammonium-
 15 oder Pyridiniumsalze, z.B. Stearyldimethylbenzylammoniumchlorid oder N,N,N-Trimethyl-N-perfluoroctansulfonamidopropyl-ammoniumchlorid. Beispiele für nichtionogene Emulgatoren sind Polyglykolether, z.B. Ethylenoxid/Propylenoxid-Block- oder -Copolymere, Alkoxylierungsprodukte, insbesondere Ethoxylierungsprodukte von
 20 Fettalkoholen, Alkylphenolen, Fettsäuren, Fettsäureamiden, Sorbitanmonooleat oder von N-Alkyl-N-perfluoroctansulfonylglycin. Besonders geeignet sind Kombinationen von nichtionogenen Emulgatoren mit anionen-
 25 aktiven oder kationenaktiven Emulgatoren der beispielhaft genannten Art.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei 20 bis 120°C, vorzugsweise 50 bis 100°C liegenden Tem-

peraturen gegebenenfalls unter Intergasatmosphäre (Stickstoff) und gegebenenfalls unter Druck durchgeführt, wobei die Monomeren und die Hilfs- und Zusatzmittel der vorgelegten Polyurethandispersion unter ständigem Durch-

5 mischen einverleibt werden. Wegen der ausgezeichneten Stabilität der erfindungsgemäßen Dispersionen ist es ohne weiteres möglich, Lösungsmittel oder flüchtige Restmonomere durch Entgasen in üblichen Destillations-

10 apparaturen wie z.B. Rotationsverdampfern oder Dünnschichtern zu entfernen, ohne daß wie bei üblichen bekannten Emulsionen von Perfluoralkylpolymerisaten Koagulation eintritt. Nach Entgasung werden geruchsfreie Dispersionen erhalten, die eine hohe Lager-

15 stabilität aufweisen. Der Feststoffgehalt der erfindungsgemäßen Dispersionen liegt, in Abhängigkeit von der Konzentration der vorgelegten Polyurethandispersion und der Menge des mit den Monomeren eingebrachten Wassers (und gegebenenfalls nicht entfernten Lösungsmittels), im allgemeinen bei 5 bis 50, vor-

20 zugsweise 10 bis 30 Gew.-%. Der Fluorgehalt im Feststoff liegt im allgemeinen bei 6 bis 50, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%.

Aus den erfindungsgemäßen Dispersionen lassen sich Filme herstellen, die eine hervorragende Hydrophobie

25 und Oleophobie aufweisen. Die Dispersionen sind hervorragend als Imprägniermittel geeignet, um Textilien aus natürlichen und synthetischen Fasern, Teppiche, Papier und Leder öl- und wasserabstoßend auszurüsten.

2000

¹⁵
- 13 -

3407362

Erfindungsgemäße Dispersionen, die blockierte Polyisocyanate in dispergierter Form enthalten, können durch kurzzeitiges Erhitzen der mit ihnen hergestellten Überzüge auf über 100°C liegende Temperaturen zu
5 besonders hochwertigen vernetzten Beschichtungen verarbeitet werden.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf Gewichtsprozent.

Beispiele

In den nachfolgenden Beispielen werden folgende Polyurethandispersionen verwendet:

Polyurethandispersion A

5 Ansatz:

- | | |
|------------|---|
| 900 | g Polyesterdiol auf Basis Adipinsäure, Hexan- |
| | diol und Neopentylglykol (Molekulargewicht |
| | 2000) |
| 200 | g N-Methylpyrrolidon |
| 10 13,4 | g Trimethylolpropan |
| | 53,6 g Dimethylolpropionsäure |
| | 40,4 g Triethylamin |
| | 393 g 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan |
| | 39,2 g Acetonazin |
| 15 1788 | g demineralisiertes Wasser |

Aus dem bei 100°C im Vakuum entwässerten Polyester, dem N-Methylpyrrolidon, dem Trimethylolpropan, der Dimethylolpropionsäure und dem Triethylamin stellt man bei 60°C ein homogenes, klares Gemisch her. Dann gibt
20 man das Diisocyanat zu und rührt ca. 2 Stunden bei 80°C, bis ein (korrigierter) NCO-Wert von 2,6 % erreicht ist.

Man kühlt auf 60°C ab und gibt zu dem erhaltenen Prepolymer das Acetonazin zu. Unter gutem Rühren läßt man

20-02-64

- 17 -

3407362

dann das Wasser zulaufen. Die sich bildende feinteilige Dispersion wird 5 Stunden bei 70°C nachgerührt. Der Feststoffgehalt beträgt 40 % und die Fordbecherviskosität (4 mm-Düse) 30 Sekunden.

5 Polyurethandispersion B

Ansatz:

	1200	g	Polyesterdiol auf Basis Adipinsäure, Hexandiol und Neopentylglykol (Molekulargewicht 2000)
	100	g	N-Methylpyrrolidon
10	53,6	g	Dimethylolpropionsäure
	40,4	g	Triethylamin
	393	g	4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan
	146	g	blockiertes Polyisocyanat ¹⁾
	39,2	g	Acetonazin
15	2446	g	demineralisiertes Wasser

Aus dem bei 100°C im Vakuum entwässerten Polyester, dem N-Methylpyrrolidon, der Dimethylolpropionsäure und dem Triethylamin stellt man bei 60°C ein homogenes, klares Gemisch her. Dann gibt man das Diisocyanat zu und rührt 20 2 bis 3 Stunden bei 80°C, bis ein (korrigierter) ²⁾ NCO-Wert von 2,3 % erreicht ist. Man kühlt auf 60°C ab und gibt zu dem erhaltenen Prepolymer nacheinander das blockierte Polyisocyanat ¹⁾ und das Acetonazin zu. Unter gutem Rühren läßt man dann das Wasser zulaufen, 25 worauf sich eine feinteilige Dispersion bildet, die zuletzt 5 Stunden bei 70°C nachgerührt wird.

Die so erhaltene Dispersion hat einen Feststoffgehalt von 40 % und eine Fordbecherviskosität (4 mm-Düse) von 18 Sekunden.

- 5 1) Das blockierte Polyisocyanat wird wie folgt hergestellt:

10 Zu 1000 g einer 90 %igen Lösung eines durch Trimerisierung von Hexamethylendiisocyanat erhaltenen Isocyanurat - Polyisocyanats (NCO-Gehalt: 20,5 %, Lösungsmittel: Ethylglykolacetat) gibt man unter Kühlung 425 g Butanonoxim, verdünnt mit 345 g Ethylglykolacetat und läßt bei 60°C reagieren, bis im IR-Spektrum keine NCO-Bande (2250 cm^{-1}) mehr nachweisbar ist. Das erhaltene blockierte Polyisocyanat liegt in Form einer 75 %igen Lösung vor.

- 15 2) Der bei der üblichen Amin-Säure-Titration gefundene NCO-Wert ist durch das im Prepolymer vorhandene Triethylamin verfälscht.

Beispiel 1

Man bereitet folgende Lösungen bei 70°C:

Lösung 1

- 92,8 g N-Methyl-N-perfluorooctansulfonamidoethylmeth-
5 acrylat
- 23,2 g Stearylmethacrylat
- 174 g Methylisobutylketon
- 6,0 g ethoxyliertes Sorbitanmonooleat, welches einen
Gehalt von ca. 80 Ethylenoxideinheiten pro Mole-
10 kül aufweist.

Lösung 2

- 302 g entionisiertes Wasser
 - 6,0 g Kaliumsalz des N-Ethyl-N-perfluorooctansulfonyl-
glycins
- 15 Durch Mischen von Lösung 1 und 2 mit Hilfe eines
Ultraschall-Dispergators bereitet man eine Monomer-
emulsion 3, die zur nachfolgenden Pfropfreaktion einge-
setzt wird.

- In einen Rührkolben gibt man als Vorlage 300 g Poly-
20 urethan-Dispersion A und erwärmt unter N₂ auf 75°C. Bei
75°C dosiert man innerhalb 2 h gleichmäßig folgende
Komponenten zu:

600 g Monomeremulsion 3 sowie als Lösung 4
6,0 g Dilauroylperoxid in 100 g Methylisobutylketon.

Anschließend rührt man 1 h bei 75°C nach, verdünnt mit
200 g entionisiertem Wasser und erhält eine stabile Dis-
5 persion ohne Feststoffausfall.

Zur Entgasung zieht man am Rotationsverdampfer bei 60°C
und 200 mbar ca. 400 g Destillat ab. Man erhält als
Rückstand 800 g einer stabilen, fast geruchsfreien Dis-
persion mit folgenden Analysendaten:

10 Feststoffgehalt: 30,2 %
Fluorgehalt im Feststoff: 17,8 %.

Beispiel 2

Man bereitet folgende Lösungen bei 70°C

Lösung 1

15 69,6 g N-Methyl-N-perfluorooctansulfonamidoethylmeth-
acrylat
46,4 g Butylacrylat
174 g Methylisobutylketon
6,0 g ethoxyliertes Sorbitanmonooleat, welches einen
20 Gehalt von ca. 80 Ethylenoxideinheiten pro
Molekül aufweist.

22-02-84

3407362

- 10 ²¹ -

Lösung 2

302 g entionisiertes Wasser

6,0 g Kaliumsalz des N-Ethyl-N-perfluoroctansulfonyl-
glycins

- 5 Durch Mischen von Lösung 1 und 2 mit Hilfe eines schnell
laufenden Mischers bereitet man eine Monomeremulsion 3,
die zur folgenden Pfropfreaktion eingesetzt wird:

- In einen Rührkolben gibt man als Vorlage 300 g Poly-
urethan-Dispersion B und erwärmt unter N₂ auf 75°C. Bei
10 75°C dosiert man innerhalb 2 h gleichmäßig 600 g Mono-
meremulsion 3, sowie eine Lösung von 5,0 g Dilauroyl-
peroxid in 100 g Methylisobutylketon zu. Anschließend
rührt man 1 h bei 75°C nach, verdünnt mit 400 g
entionisiertem Wasser und erhält eine stabile Disper-
15 sion ohne Feststoffausfall.

Die Dispersion kann am Rotationsverdampfer bei 60°C und
200 mbar unter Abziehen von ca. 400 g Destillat entgast
werden. Man erhält 1000 g einer stabilen, fast geruchs-
freien Dispersion mit folgenden Analysendaten:

- 20 Feststoffgehalt: 24,5 %
Fluorgehalt im Feststoff: 13,6 %

Beispiel 3

Man bereitet folgende Lösungen bei 60°C:

Lösung 1

- 92,8 g N-Methyl-N-perfluoroctansulfonamidoethylmethacrylat
23,2 g Stearylmethacrylat
5 174 g Essigsäureethylester
6,0 g ethoxyliertes Sorbitanmonooleat, welches einen Gehalt von ca. 80 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweist.

Lösung 2

- 10 600 g entionisiertes Wasser
6,0 g Kaliumsalz des N-Ethyl-N-perfluoroctansulfonylglycins

- Durch Mischen von Lösung 1 und 2 mit Hilfe eines Ultraschall-Dispergators bereitet man eine Monomemulsion 3,
15 die zur nachfolgenden Pfropfreaktion eingesetzt wird.

- In einem Rührkolben gibt man als Vorlage 300 g Polyurethan-Dispersion A und erwärmt unter N_2 auf 75°C. Bei 75°C dosiert man innerhalb 2 h gleichmäßig 900 g Monomeremulsion 3, sowie eine Lösung von 6,0 g Dilauroylperoxid in 100 g Essigsäureethylester zu.
20

- Man rührt 1 h bei 75°C nach, zieht 300 g Destillat am Rotationsverdampfer bei 60°C und 200 mbar unter Zugabe von 300 g entionisiertem Wasser ab und erhält 1200 g einer stabilen Dispersion mit folgenden Analysendaten:
25 Feststoffgehalt: 20,2 %
Fluorgehalt im Feststoff: 18,0 %.

22.02.84

23
- 21 -

3407362

Beispiel 4

Man bereitet folgende Lösungen bei 70°C:

Lösung 1

- 5 92,8 g N-Methyl-N-perfluoroctansulfonamidoethylmeth-
 acrylat
 23,2 g Stearylmethacrylat
 1,2 g Triallylcyanurat
174 g Methylisobutylketon
 6,0 g ethoxyliertes Sorbitanmonooleat, welches einen
10 Gehalt von ca. 80 Ethylenoxideinheiten pro
 Molekül aufweist.

Lösung 2

- 302 g entionisiertes Wasser
 6,0 g Kaliumsalz des N-Ethyl-N-perfluoroctansulfonyl-
15 glycins.

Durch Mischen von Lösung 1 und 2 mit Hilfe eines Ultraschalldispersors bereitet man eine Monomeremulsion 3, die zur folgenden Pfropfreaktion eingesetzt wird:

- 20 Man gibt in einen Rührkolben als Vorlage 300 g
 Polyurethan-Dispersion A und erwärmt unter N₂ auf
 75°C. Bei 75°C dosiert man innerhalb 3 h gleichmäßig
 600 g Monomeremulsion 3, sowie eine Lösung von 6,0 g
 Dilauroylperoxid in 100 g Methylisobutylketon zu.

Man rührt 30 min bei 80°C nach, zieht 300 g Destillat am Rotationsverdampfer bei 60°C und 200 mbar unter gleichzeitiger Zugabe von 300 g entionisiertem Wasser ab und erhält 1000 g einer stabilen Dispersion mit
5 folgenden Analysedaten:

Feststoffgehalt: 24,4 %
Fluorgehalt im Feststoff: 17,3 %.

Beispiel 5

Man bereitet folgende Lösungen bei 70°C:

10 Lösung 1

97,4 g N-n-Propyl-N-perfluorooctansulfonamidoethyl-
acrylat
18,6 g Ethylacrylat
0,8 g Triallylcyanurat
15 175 g Methylisobutylketon
5,6 g etoxyliertes Sorbitanmonooleat, welches
einen Gehalt an ca. 80 Ethylenoxideinheiten
pro Molekül aufweist.

Lösung 2

20 305 g entionisiertes Wasser
5,6 g Kaliumsalz des N-Ethyl-N-perfluorooctansul-
fonylglycins.

Durch Mischen von Lösung 1 und 2 mit Hilfe eines Ultraschalldispargators bereitet man eine Monomerenemulsion 3, die zur folgenden Pfropfreaktion eingesetzt wird:

- Man gibt in einen Rührkolben als Vorlage 300 g
- 5 Polyurethan-Dispersion A und erwärmt unter N_2 auf $75^\circ C$. Bei $75^\circ C$ dosiert man innerhalb 3 h gleichmäßig 600 g Monomerenemulsion 3, sowie eine Lösung von 5,0 g Dilauroylperoxid in 80 g Methylisobutylketon zu.
 - 10 Man rührt 30 min bei $80^\circ C$ nach, zieht 300 g Destillat am Rotationsverdampfer bei $60^\circ C$ und 200 mbar unter gleichzeitiger Zugabe von 300 g entionisiertem Wasser ab und erhält 1000 g einer stabilen Dispersion mit folgenden Analysedaten:
 - 15 Feststoffgehalt: 23,8 %
Fluorgehalt im Feststoff: 17,9 %.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.